

УДК 667.6

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЩІЛЬНОСТІ УПАКОВКИ НАПОВНЮВАЧІВ НА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ПРОНИКНІСТЬ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

Стаття присвячена встановленню впливу таких факторів як розмір часток, щільність їх упаковки в матриці на сорбційні характеристики композиційного покриття та його проникність по відношенню до парів води. За допомогою ізотерм сорбції композиту, наповнювача і чистого полімеру показано що композиційне покриття характеризується доброю між фазною взаємодією. Дрібнодисперсний наповнювач має більшу питому поверхню ніж крупно дисперсний, що обумовлює більшу паро проникність покриттів на основі останнього. Встановлено, що при збільшенні щільності упаковки часток наповнювача зростає опір покриття проникненню парів води. Використання принципу щільної упаковки часток наповнювача дозволяє зменшити коефіцієнт паропроникності покриття в 2,5 рази

В.А. Свідерський
Доктор технічних наук, професор*
Контактний тел.: (044) 241-76-09

О.В. Миронюк
Аспірант*
Контактний тел.: (044) 454-97-45
Email: Oleksiy myronyuk@mail.ru

*Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів (ХТКМ)
Хіміко-технологічний факультет
НТУУ „КПІ”

просп. Перемоги, 37, 21 корп., кімн. 306, м.Київ

1. Вступ

Мінеральні наповнювачі є важливою складовою захисних лакофарбових покриттів. В останній час окрім звичайних функцій зміцнення та здешевлення композиційного матеріалу вони вводяться в полімерний матеріал для надання йому спеціальних властивостей. Так, відомим є той факт що такі мінеральні матеріали як тальк і мікронізована слюда після введення до складу композиції зменшують її проникність по відношенню до дифундуючих речовин в різному агрегатному стані (напр. рідкої води та водяної пари) [1]. Існують також спеціально розроблені системи на основі таких природних силікатів як бентоніт та каолін, які мають шарувату структуру і в дрібнодисперсному стані формують в полімерній матриці щільно упаковані шари з

невеликим міжчастковим зазором, що викликає зниження проникності таких матеріалів [2].

Захисна функція покриття з використанням названих вище наповнювачів здійснюється за ізоляційним або бар'єрним механізмом. Такий захист дозволяє зменшити (або в деяких випадках повністю виключити) потребу у використанні антикорозійних пігментів в складі покриттів, а отже збільшити екологічність покриття а також зменшити його вартість.

Практичну значимість являє собою визначення впливу таких параметрів наповнювачів на процеси сорбції та переносу вологи крізь наповнені полімерні покриття як форма частинки мінерального дисперсного матеріалу та щільність його упаковки в складі композиту.

Використання щільної упаковки часток наповнювача для створення бар'єрного захисту в покриттях пропонувалося в деяких роботах (напр. [3, с. 36]), але умови для її створення в достатній для практичного застосування мірі не були досліджені. Мірою щільності упаковки пропонується вважати значення вільного об'єму (пористості) дисперсного наповнювача який в складі лакофарбової плівки заповнюється зв'язуючим полімером.

Метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку між сорбційною здатністю полімерних композитів, дисперсністю наповнювача та щільністю упаковки його часток.

Об'єктами даного дослідження є композиційні матеріали, що складаються з плівкоутворювача на основі стирол-акрилового полімеру та наповнювачів, які являють собою дроблений мармур різного ступеня дисперсності (значення середнього розміру часток 4,47 та 25 мкм). При цьому матеріал з крупнішими частинками був попередньо фракціонований, що дозволило одержати достатньо вузький розподіл його часток за розмірами. Дроблений мармур був обраний в якості наповнювача виходячи з того що він є широко вживаним матеріалом в технології полімерних композитів, окрім того його частки мають форму, яка близька до сферичної, що збільшує вірогідність утворення ними щільної упаковки.

Композити готувалися у формі вільних лакофарбових плівок товщиною 60 ± 5 мкм, які одержувалися на тефлоновому субстраті і після висихання обережно відшаровувалися. Вимогами до випробувань на проникність плівки були відсутність дефектів (кратери, включення, отвори) та агрегації часток наповнювача, що контролювалося за значенням перетиру за приладом „Клин” (не більше 30 мкм).

Склад композицій з щільною упаковкою часток наповнювача підбирався виходячи з найменшого значення пористості та маслоємності систем. Концентрація наповнювача в композиціях варіювалася з кроком 5 об. %. При цьому для складів з високою концентрацією фази та, відповідно, високою в'язкістю використовувалися додаткові кількості розчинника.

Сорбційні властивості наповнювачів та композицій досліджувалися за допомогою метода БЕТ. Проникність по відношенню до водяної пари – згідно стандартній методиці [4], але на вільних плівках, що збільшує точність визначення. Маслоємність систем наповнювачів досліджувалася за [5], а дослідження щільності їх упаковки в сухому стані за методикою, яка запропонована авторами [6].

2. Результати і обговорення:

З метою встановлення можливості забезпечення підвищення бар'єрних властивостей покриттів за принципом щільної упаковки наповнювачів були створені серії композицій на основі дрібнофракційного (середній розмір частки – 4,47 мкм), крупнофракційного (середній розмір частки – 25 мкм) та змішаного наповнювачів. Крупний наповнювач був попередньо фракціонований методом седиментації для звуження розподілу часток за розмірами.

Склад змішаного наповнювача підбирався виходячи з найбільшої густини суміші в порошкоподібному

стані після пресування під тиском 0,6 МПа (див. [6]). Найбільшу щільність виявляє система що містить 45 мас. % дрібного наповнювача, її вільний об'єм складає 28 %, в той час як для окремих матеріалів – 46,5 та 34,7 мас. % для крупного та дрібного відповідно. Значення маслоємності такої суміші складає 17 г/100 г, в той час як для крупного наповнювача – 27 г/100г, а для дрібного – 20 г/100г.

Для наповнювача з середнім розміром часток 4,47 мкм, акрилового полімеру та композиційного матеріалу, який складався з цих двох компонентів і містив 15 об. % мінеральної фракції були одержані ізотерми сорбції (рис. 1).

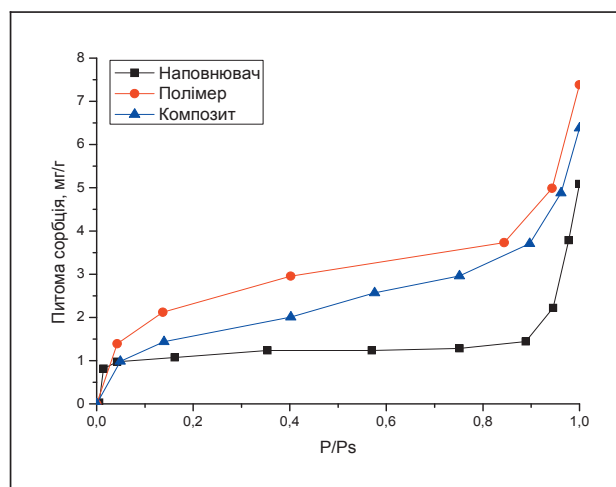


Рисунок 1. Ізотерми сорбції матеріалів

Встановлено, що сорбційна здатність композиційного матеріалу зменшується у порівнянні з чистим полімером, що може бути спричинене блокуванням поверхнею наповнювача сорбційно здатних груп полімеру і, згідно класифікації Ліпатова, цей композиційний матеріал відноситься до випадку в (див. [7, с. 25]). Оскільки величина питомої сорбції нижче за адитивну, має місце взаємодія полімер-наповнювач, зменшення сорбційної ємності нижче ніж тої, що характерна для полімеру свідчить про досить велику міжфазну адгезію.

Дроблений мармур традиційно вважається інертним наповнювачем. Це означає його низьку здатність до взаємодії з полімерною матрицею. Значення сорбції акрилату для нього з розчину концентрацією 5 мас. % складає 75 мг/г (для порівняння, активний наповнювач волластоніт з близькими за розмірами частками сорбує в тих же умовах 632 мг/г). Але при визначенні наповнювача як інертного не враховують природу взаємодії його поверхні з матрицею, а тільки величину такої взаємодії.

На рис. 2 наведені сорбційні криві для трьох перерахованих вище матеріалів. Значення сорбції помітно не відрізняються, але характер кривої у випадку крупного та дрібного наповнювача є відмінним. Композиції на основі дрібного наповнювача мають чітко виражене пониження сорбційної здатності в порівнянні з адитивним значенням, в той час як для крупного наповнювача ця тенденція виражена в меншому ступені. Зменшення питомої поверхні наповнювача (6300 та

1100 $\text{см}^2/\text{см}^3$ для дрібного та крупного відповідно) спричиняє зменшення міжфазної взаємодії.

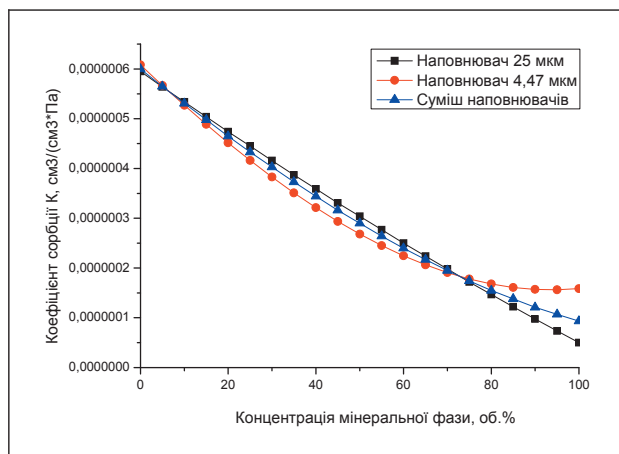


Рисунок 2. Залежність коефіцієнту сорбції композитів від значення концентрації наповнювача

Значення сорбції для композиції на основі змішаного наповнювача знаходяться між значеннями для композицій на дрібному та крупному. На кожній з трьох кривих є точка, що відповідає максимальному значенню різниці експериментального та адитивного коефіцієнту сорбції. Наприклад для композиції з дрібним наповнювачем вона відповідає концентрації мінеральної фази – 60 об.%. Вірогідно, в цій точці кількість блокованих сорбційно здатних груп полімеру максимальна. Справа від цієї точки спостерігається брак полімеру, що може бути блокований, зліва – надлишок неблокованого полімеру.

Залежність проникності композицій по відношенню до водяної пари (рис.3) дозволяє визначити точне значення критичної об'ємної концентрації наповнювача.

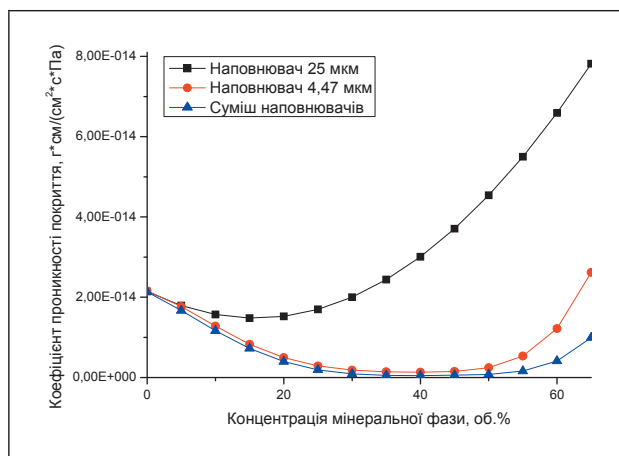


Рисунок 3. Проникність композицій по відношенню до парів води.

Для крупного наповнювача це значення складає 18%, для дрібного – 45%, для змішаного – 51%. При цьому мінімум проникності не є чітко вираженим, скоріше можна говорити про „плато” з слабо вираженою точкою мінімуму проникності.

На основі даних по проникності та сорбції були побудовані криві залежності коефіцієнту дифузії від концентрації наповнювача в матриці (рис.4):

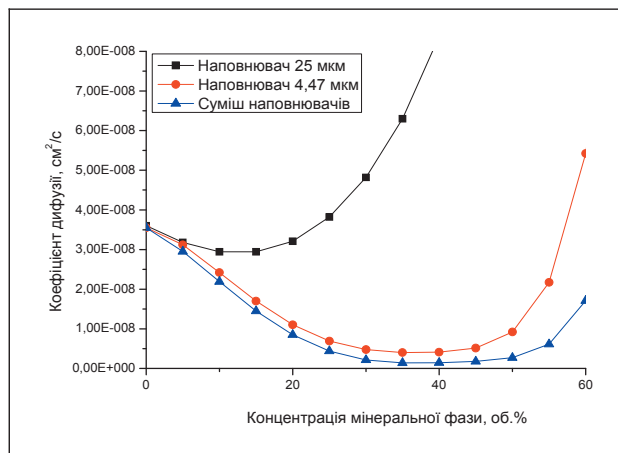


Рисунок 4. Залежність коефіцієнтів дифузії водяної пари крізь композиційні плівки.

На цих кривих мінімуми є більш вираженими, зокрема більш помітна різниця між критичними значеннями вмісту дрібного та змішаного наповнювачів (43 та 48 % відповідно).

3. Висновки

Таким чином, використання суміші наповнювачів дозволяє збільшити значення критичної концентрації мінеральної фази в композиційному покритті. За рахунок цього спостерігається збільшення бар'єрної стійкості покриття. У випадку використаних в цій роботі наповнювачів проникність покриття на основі змішаного зменшується в 2,5 рази (з $15 \cdot 10^{-16}$ до $6,3 \cdot 10^{-16}$ $\text{г} \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$) в точці критичної концентрації для дрібного та змішаного наповнювачів відповідно) у порівнянні з композицією на основі дрібного наповнювача. Змішаний наповнювач є штучно створеною системою з бімодальним розподілом часток, при цьому середні розміри часток кожної моди підібрані таким чином щоб утворювати максимально щільну упаковку. Ця ущільнена структура здійснює більший опір дифундуючим молекулам водяної пари, що знаходить своє відображення в залежностях коефіцієнтів дифузії від концентрації.

Ущільнена структура є більш впорядкованою, значення вільного об'єму знижено в порівнянні з дрібним наповнювачем. Міжчасткові простори в цьому випадку близькі за розміром до міжчасткових просторів в дрібному наповнювачі, що забезпечує утримування розчину полімеру під час затверджування покриття а також підвищує вплив поверхні поділу фаз на сорбційні властивості покриття.

Література

1. Пат. RU 2214436C1 Композиция для атмосферостойкого покрытия C09 D 183/04 (20.10.2003)

2. Пат. WO/2005/044938 Barrier coating of a non-elastomeric polymer and a dispersed layered filler in a liquid carrier and coated articles C09D 7/12 (19.12.2003)
3. Мюллер Б., Пот У., Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М:ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
4. ГОСТ 2119.7-75 Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения маслоёмкости.
5. ГОСТ 28575-90 Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные: испытание паропроницаемости защитных покрытий;
6. Свідерський В.А., Миронюк О.В. Оптимізація структури композиційного матеріалу за рахунок питомого вмісту наповнювача та його просторової конфігурації в матриці. – Тези доповіді V Міжнародної науково-технічної конференції СтройХИМИЯ 2008 16-18 квітня 2008, - С.109-120;
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.:Химия., 1977 – 304 с.

УДК 691.261.2:544.722.122

ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ПРОМИСЛОВИХ КАОЛІНІВ

В.Г. Сальник

Кандидат технічних наук

ЗАТ "Славутський комбінат "Будфарфор"

вул. Дзержинського, 122, м. Славута, Хмельницька обл., Україна,
30002

Контактний тел.: (03842) 2-22-41

E-mail: valeriy.salnik@budfarfof.com.ua

Показано особливості і вплив кристалохімічної структури незбагачених і збагачених каолінів на ступінь їх ліофільності, що є фактором регулювання структурно-механічних і реологічних властивостей шлікерних мас в технології кераміки

Вступ

Властивості водних дисперсних систем, до яких відносяться керамічні маси, залежать від хіміко-мінералогічного складу і дисперсності сировинних компонентів, ступеню взаємодії поверхні дисперсних частинок з водним дисперсійним середовищем. Ці фактори визначають реологічні та структурно-механічні характеристики шлікерних мас з вологістю 32-35 мас.%, що застосовуються для литва санітарної кераміки.

Невідомим складником мас є каоліни, значний вміст яких обумовлює відповідний вплив на процеси коагуляційного структуроутворення водних дисперсних систем.

Властивості поверхні каоліну визначаються цілою низкою факторів, які доцільно класифікувати за наступними ознаками:

- особливості хімічного складу, кристалохімічної структури і властивостей поверхні основного породоутворюючого мінерала - каолініту;

- ступінь впливу на фізико – хімічні властивості каоліну, як кінцевого продукту, супутніх природних домішок та неглинистих компонентів;

- глибина зміни ліпофільно – ліофільних властивостей поверхні каоліну в процесі збагачення та рівень їх стабільності в залежності від складу вихідної сировини і технологічних параметрів конкретного способу;

- можливості і ступінь завершеності процесів взаємодії каолінів різного ступеня збагачення з іншими складовими технічних дисперсій в процесі їх приготування.

Тому для об'єктивності та достовірності вивчення властивостей різних видів каолінів, оцінки їх реакційної здатності на етапах технологічного процесу приготування і використання шлікерних мас для виготовлення санітарної кераміки необхідно комплексне використання сучасних методів фізико – хімічного аналізу, в тому числі ІЧ – спектроскопії, що стало метою наших досліджень.